

MODULARIO
L.C.A. - 101



REC'D 11 APR 2003

Mod. C.E. - 1-4-7

WIPO

PCT

#2

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*
N. FI2002 A 000039

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



20 FEB. 2003

Roma

IL DIRIGENTE

P. G. Galleppa

Dr. P. G. Galleppa

BEST AVAILABLE COPY

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO MODULO A
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
 DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

marca
da
bollo

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

1) Denominazione COLOROBIA ITALIA S.P.A. codice 00435210489 SP
 Residenza SOVIGLIANA-VINCI (FI)
 2) Denominazione _____ codice _____
 Residenza _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Livio Brighenti cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza NOTARBARTOLO & GERVASI S.P.A.
 via Lungarno Amerigo Vespucci n. 24 città FIRENZE cap 50123 (prov) FI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo ☐ / ☐

Pigmenti inclusi per prodotti ceramici ed ossidi in forma di particelle nanometriche.

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ☐ / ☐ / ☐ N. PROTOCOLLO ☐

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) BALDI Giovanni 3) BITOSI Marco
 2) BARZANTI Andrea 4) _____

F. PRIORITA'

Nazione o
organizzazione

Tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE
Data N° Protocollo

1) _____
 2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI

H. ANNOTAZIONI SPECIALI
NESSUNA

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag 15
 Doc. 2) ☐ PROV n. tav 00
 Doc. 3) ☐ RIS
 Doc. 4) ☐ RIS
 Doc. 5) ☐ RIS
 Doc. 6) ☐ RIS
 Doc. 7) ☐

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1
 esemplare)
 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 designazione inventore
 documenti di priorità con traduzione in italiano
 autorizzazione o atto di cessione
 nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE
Data N° protocollo

 Confronta singole priorità

attestati di versamento, totale lire EURO Centoottantotto/51=

obbligatorio

COMPILATO IL 08 / 03 / 2002 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Livio Brighenti
NOTARBARTOLO & GERVASI spa

CONTINUA (S/NO) ☒ NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (S/NO) ☒ SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

CAMERA COMMERCIO FIRENZE

codice

48

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

H 2002A000039

Reg. A

L'anno DUEMILADUE, il giorno OTTO

del mese di

MARZO

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

NESSUNA

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

H 2002A 000039

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA _____ REG. A
NUMERO BREVETTO _____DATA DI DEPOSITO ☐ / ☐ /
DATA DI RILASCIO ☐ / ☐ /A. RICHIEDENTE (I)
Denominazione COLOROBRIA ITALIA S.P.A.
Residenza SOVIGLIANA-VINCI (FI)D. TITOLO
Pigmenti inclusi per prodotti ceramici ed ossidi in forma di particelle nanometriche.

Classe proposta (sez./cl./scl/)

(gruppo sottogruppo)

☐ /

L. RIASSUNTO

Sono descritti pigmenti inclusi costituiti da un cromoforo labile inglobato in un coating di materiale refrattario e trasparente formato da particelle nanomolecolari, sono inoltre descritti ossidi di materiali refrattari e trasparenti in forma di nanoparticelle ed il loro uso per il coating dei cromofori labili o di superfici ceramiche.

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA
AGENZIA DI BREVETTI E MARKA
P.A. DI GIULIANO DI VITO - ANGELO
Via dei Gesuiti
11 Febbraio

M. DISEGNO

FI 2002A000039

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:

PIGMENTI INCLUSI PER PRODOTTI CERAMICI ED OSSIDI IN FORMA DI
PARTICELLE NANOMETRICHE

a nome: COLOROBIA ITALIA SpA

con sede in: Sovigliana-Vinci (FI)

Inventori Designati: Giovanni BALDI, Andrea BARZANTI, Marco BITOSSI

Depositato il _____ con il No. _____

Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda pigmenti ad inclusione utilizzati per la colorazione di prodotti ceramici e ad ossidi di materiali refrattari e trasparenti in forma di particelle nanometriche.

Stato dell'arte

Come è noto i coloranti ceramici, che vengono applicati su una base e quindi sottoposti a cottura, devono rispondere a particolari criteri di brillantezza e di conservazione della tonalità ed inoltre devono avere struttura e composizione particolari ad esempio per garantire la stabilità alle alte temperature cui vengono sottoposti durante le fasi di produzione dei prodotti finali.

Qualora gli elementi cromofori responsabili del colore, normalmente ossidi o ossidi siano sostanze termolabili il loro impiego tal quale nel campo ceramico è praticamente impossibile.

Una possibile soluzione sarebbe quella di proteggere tali cromofori labili inglobandoli in un componente refrattario capace di proteggerli nelle condizioni di applicazione e consentire loro di sviluppare la colorazione voluta.

Tuttavia la preparazione di tali pigmenti protetti, qui di seguito definiti "pigmenti inclusi" presenta notevoli difficoltà.



CANZIANI COST. E PRODOTTORE
ATTORNI ELLAGE
EZZA (BO) - 051/80000000
U. 10/10/02
Il Funzionario

A tutt'oggi l'unico pigmento di questo tipo noto è il $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ inglobato nel silicato di zirconio con formula $\text{ZrSiO}_4 : \text{Cd}(\text{S},\text{Se})$.

Detto pigmento è prodotto con un processo tradizionale di trattamento termico ad alta temperatura di materie prime, in cui si applica una certa sovrappressione per evitare la decomposizione delle specie labili.

In pratica in muffole speciali a tenuta vengono fatti reagire $\text{CdCO}_3 + \text{S} + \text{Se} + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ad alta temperatura in presenza di mineralizzanti, in genere composti di fluoro (una processo alternativo prevede la sintesi con solfiti).

La sovrappressione che si viene a creare all'interno del forno speciale impedisce la decomposizione del solfoseleniuro di cadmio $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ formatosi. In questo modo il silicato di zirconio riesce ad incapsulare il cromoforo termolabile consentendo l'utilizzo del pigmento così formatosi anche in condizioni di alte temperature e ambienti particolarmente aggressivi.

In pratica quindi cristalli di solfoseleniuro di cadmio vengono così inclusi in cristalli di ZrSiO_4 formatisi allo stato solido.

D'altra parte in letteratura (vedi ad esempio Claus Feldman "Preparation of Nanoscale Pigment Particles" Adv. Mater. 2001, 13, No. 17, September 3 pp. 1301 - 1303; Claus Feldman et al. "Polyol-Mediated Preparation of nanoscale Oxide Particles" Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, No. 2 pp. 359 - 362 e Jacqueline Merikhi et al. "Sub-micrometer CoAl_2O_4 pigment particles - synthesis and preparation of coatings" J. Mater. Chem. 2000, 10, 13311-13314) sono descritte sostanze inorganiche contenenti ossidi di metalli in forma di particelle di dimensioni nanometriche. In particolare sono descritte sospensioni di particelle di CoAl_2O_4 , TiO_2 , ZnCo_2O_4 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , CoO , ZnO , Cu_2O , Cr_2O_3 , $\text{Ti}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})\text{O}_4$, oltre metalli del tipo: Sn^0 , Fe^0 , Ru^0

FI 2002A000039

Au⁰ Co⁰ Ni⁰ leghe Ni-Co Ag⁰ Pd⁰ Rh⁰ Pt⁰ aventi dimensioni nanometriche.

Tuttavia nessuna indicazione riguardo al loro uso come coloranti ceramici per la decorazione del grès o degli smalti ceramici viene riportata in questi documenti.

A questo proposito va notato che i prodotti suddetti non possono essere utilizzati per preparare i pigmenti inclusi come sopra descritti o comunque per costituire strati protettivi su materiali ceramici.

Inoltre nel brevetto parallelo a nome della stessa Richiedente sono stati descritti coloranti., fra cui ossidi cromofori, per prodotti ceramici o tessuti, costituiti da particelle aventi dimensioni nanometriche in forma di sospensioni o polveri.

E' ovvio, alla luce di quanto detto, quanto sarebbe importante poter disporre di pigmenti che consentano di sfruttare le capacità coloranti di cromofori termolabili.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

La presente invenzione consente di superare tutti i problemi sopra esposti grazie a pigmenti inclusi costituiti da un cromoforo labile incluso in un guscio (coating) di materiale refrattario e trasparente costituito da nanoparticelle aggregate (cluster) aderenti alla superficie del cromoforo labile.

Secondo l'invenzione il cromoforo labile può, a sua volta, presentarsi in forma di particella nanometrica oppure di cristalli di dimensioni variabili da 1 a 15 microns circa.

Per particelle nanometriche, secondo l'invenzione, si intendono particelle aventi diametro medio compreso fra 10 e 600 nm.

Composti cromofori labili secondo l'invenzione sono tutti quei composti che si

decompongono sotto l'azione della temperatura, dell'atmosfera ossidante od in presenza di fusi come nel caso delle applicazioni nei vetri o negli smalti.

In particolare si ricordano il solfoseleniuro di cadmio, l'ematite Fe_2O_3 rossa, che si discioglie in un vetro od in uno smalto dando il colore del cromoforo Fe^{3+} bruno, i bronzi al wolframio M^I_nWO_3 , dove M^I è un metallo alcalino e $0,1 < n < 0,95$, che hanno colori che vanno dal rosso al blu a seconda del valore di n o i blu di molibdeno $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$ (ove $x = 2$ e $y = 1$ o $x = 2,5$ e $y = 0,5$).

Materiali refrattari e trasparenti in forma di nanoparticelle, secondo l'invenzione, capaci di proteggere i cromofori labili sono ad esempio:

ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZrSiO_4 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 .

Oltre a quanto detto precedentemente, secondo una particolare realizzazione dell'invenzione, i materiali refrattari e trasparenti in forma di nanoparticelle come sopra definiti possono essere utilizzati tal quali per la ricopertura di materiali ceramici per migliorare le superfici ceramiche dal punto di vista estetico e/o chimico fisico.

Pigmenti inclusi secondo la presente invenzione sono quindi costituiti da un cromoforo termolabile (come sopra definito) ricoperto da un coating formato da nanoparticelle di ossidi trasparenti refrattari (come sopra definiti).

In particolare pigmenti inclusi secondo l'invenzione sono quelli scelti nel gruppo costituito da:

ZrSiO_4 : Fe_2O_3 , ZrSiO_4 : $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, ZrO_2 : $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, SiO_2 : $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, Al_2O_3 : $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, Al_2O_3 : Fe_2O_3 , SnO_2 : Fe_2O_3 , SnO_2 : $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$, SiO_2 : $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$, Al_2O_3 : $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$, SnO_2 : $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$, ZrO_2 : $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$, ZrSiO_4 : $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$ (ove $x = 2$ e $y = 1$ o $x = 2,5$ e $y = 0,5$), SiO_2 : M_nWO_3 , Al_2O_3 : M_nWO_3 , SnO_2 : M_nWO_3 , ZrO_2 : M_nWO_3 , ZrSiO_4 : M_nWO_3 (ove $0,1 < n < 0,95$ ed M è scelto nel



FI 2002A000039

gruppo costituito da Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, In, Sn, La).

I pigmenti inclusi secondo l'invenzione si possono preparare utilizzando i processi noti come descritto nella domanda suddetta.

In particolare si utilizza il processo polyol ampiamente descritto in letteratura.

In breve il processo consiste nell'utilizzo di un alcool ad alto punto di ebollizione che consente di lavorare ad alte temperature e di complessare le particelle in via di formazione impedendone l'accrescimento.

Normalmente si procede aggiungendo ad un volume noto di alcool (ad esempio DEG) i sali (preferibilmente acetati, carbonati, solfati, ossalati, cloruri) dei metalli desiderati. Si scalda quindi la soluzione e contemporaneamente si mantiene in agitazione fino a completa solubilizzazione dei sali. Si aggiunge acqua nella quantità voluta per facilitare l'idrolisi dei sali (che porta alla formazione dei relativi ossidi) e si scalda fino ad una temperatura che dipende dal pigmento che si vuole preparare e comunque superiore a 150 °C.

L'alcool non solo aiuta la formazione degli ossidi ma grazie alla sua capacità di complessante impedisce l'accrescimento delle particelle.

Più in particolare per quanto riguarda i pigmenti inclusi secondo l'invenzione in cui il cromoforo labile è in forma di particelle nanometriche si ottengono prima le particelle nanometriche di cromoforo labile a cui vanno poi a sovrapporsi le particelle nanometriche di materiale refrattario trasparente come illustrato negli esempi qui di seguito riportati.

Qualora invece il cromoforo sia in forma di cristallo questo si preparerà in modo tradizionale e quindi verrà inglobato nel cluster di particelle nanometriche di materiale refrattario trasparente che verranno fatte depositate su di esso.

Dopo un periodo di permanenza ad alta temperatura che varia da sistema a

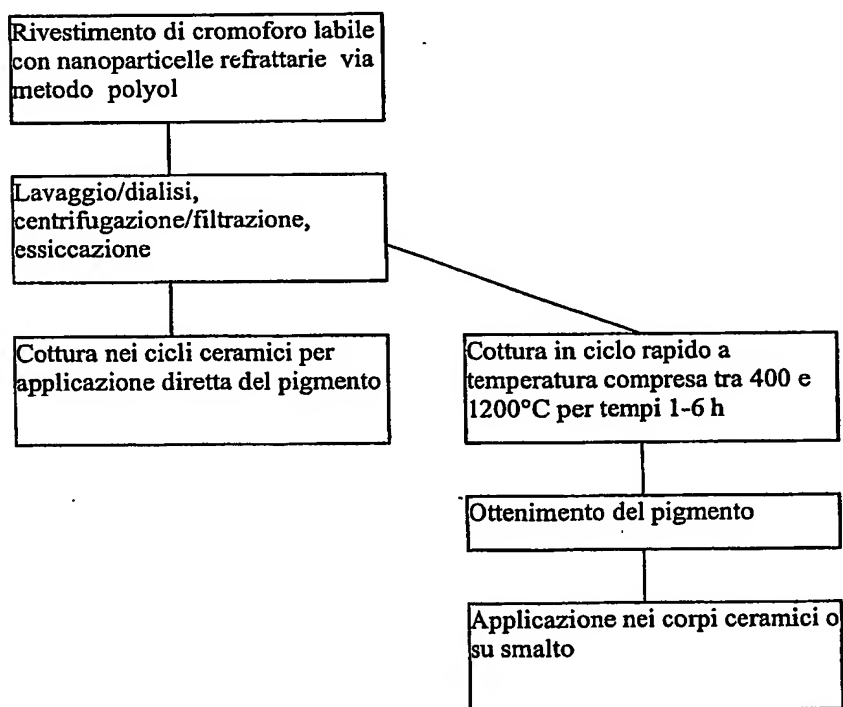
FI 2002A000039

sistema si ottiene una sospensione che, una volta lasciata raffreddare a temperatura ambiente, viene utilizzata tal quale oppure centrifugata ed essiccata.

Una volta essiccata, la polvere ottenuta viene applicata nei modi consueti in corpi ceramici o in smalti oppure viene calcinata in ciclo rapido da con tempi che vanno generalmente da 1 - 6 ore a temperatura compresa tra 400°C - 1200°C in modo da ottenere il pigmento vero e proprio.

I processi descritti negli esempi si possono riassumere nel seguente schema illustrativo:

SCHEMA



Qui di seguito si riportano alcuni esempi di preparazione di ossidi e pigmenti inclusi secondo l'invenzione, per ogni esempio vengono descritti due diversi metodi di preparazione.

FI 2002A 000039

Esempio 1a

Preparazione del materiale refrattario trasparente

6.64 gr di $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ vengono disciolti in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a temperatura ambiente 2 cm^3 di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 2 h e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione di colore biancastro di particelle di ZrO_2 .

La sospensione viene sottoposta a dialisi per eliminare i sali residui.

Esempio 1b

100 ml di DEG precedentemente anidrificati con CaCl_2 o Na_2SO_4 sono riscaldati nel reattore di reazione alla temperatura di 180°C quindi 6.64 gr di $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ precedentemente disciolti nella minima quantità necessaria di DEG con 2 cm^3 di H_2O sono aggiunti al solvente precedentemente riscaldato.

Dopo almeno 2 h di stazionamento a 180°C la sospensione viene riportata a temperatura ambiente.

Esempio 2a

10 gr di CdSSe in cristalli vengono sospesi in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a temperatura ambiente 2.65 gr di $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ e 2 cm^3 di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 2 h e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione rossa costituita da $\text{Cd}(\text{S,Se})$ con un coating di ZrO_2 . Si filtra la sospensione e si

essicca il materiale per ottenere il pigmento rosso di $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ incluso in ZrO_2 che si può formalizzare come $\text{ZrO}_2:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$.

Il materiale viene lavato con opportuno solvente, un genere acqua, filtrato ed essiccato.

Esempio 2b

Si prepara una sospensione di 10 g $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ in DEG e si riscalda alla temperatura di 180°C quindi si opera come descritto nell'esempio 1b.

Esempio 2c

Si prepara una sospensione di 10 g $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ in DEG quindi a parte viene preparata una sospensione di particelle nanometriche di ZrO_2 come descritto nell'esempio 1a.

La sospensione di particelle nanometriche di ZrO_2 viene quindi portata a temperatura ambiente e quindi aggiunta goccia a goccia alla sospensione di $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ in DEG sotto agitazione.

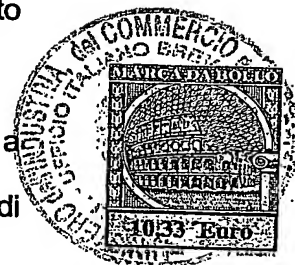
Dopo un periodo variabile tra 1 e 4 ore l'agitazione viene fermata e la sospensione viene centrifugata ed essiccata.

Esempio 3a

10 gr di $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ in cristalli vengono sospesi in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono temperatura ambiente 3.22 gr di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e 2.08 cm^3 di TEOS (tetraetilortosilicato) e quindi 2 cm^3 di H_2O , la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 30 minuti e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione rossa costituita da $\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$ con un coating di particelle nanometriche di



FI 2002A000039

ZrSiO_4 . Si filtra la sospensione e si essicca il materiale per ottenere il pigmento rosso di $\text{Cd}(\text{S,Se})$ incluso in ZrSiO_4 che si può formalizzare come $\text{ZrSiO}_4:\text{Cd}(\text{S,Se})$.

Esempio 3b

Si prepara una sospensione di 10 g di $\text{Cd}(\text{S,Se})$ in DEG precedentemente anidrificato con CaCl_2 o Na_2SO_4 (nota questa operazione non è necessaria alla riuscita della reazione ma aumenta la qualità finale della sospensione) e si riscalda alla temperatura di 180°C quindi 3.22 gr di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e 2.08 cm^3 di TEOS (tetraetilortosilicato) precedentemente disciolti nella minima quantità necessaria di DEG con 2 cm^3 di H_2O sono aggiunti alla sospensione precedentemente riscaldata.

Dopo almeno 2 h di stazionamento a 180°C la sospensione viene riportata a temperatura ambiente.

Si filtra la sospensione e si essicca il materiale per ottenere il pigmento rosso di $\text{Cd}(\text{S,Se})$ incluso in ZrSiO_4 che si può formalizzare come $\text{ZrSiO}_4:\text{Cd}(\text{S,Se})$.

Esempio 3c

Si prepara una sospensione di 10 g $\text{Cd}(\text{S,Se})$ in DEG quindi a parte viene preparata una sospensione di particelle nanometriche di ZrSiO_4 come descritto sotto.

3.22 gr di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e 2.08 cm^3 di TEOS (tetraetilortosilicato) vengono disciolti in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a temperatura ambiente 2 cm^3 di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 2 h e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione di

FI 2002A000039

colore biancastro di particelle di ZrSiO_4 .

La sospensione di particelle nanometriche di ZrSiO_4 viene quindi portata a temperatura ambiente e quindi aggiunta goccia a goccia alla sospensione di Cd(S,Se) in DEG sotto agitazione.

Dopo un periodo variabile tra 1 e 4 ore l'agitazione viene fermata e la sospensione viene centrifugata ed essiccata.

Esempio 4a

10 gr di Na_nWO_3 ove $n = 0,9$ vengono sospesi in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono temperatura ambiente si aggiungono 3,05 g di $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ e $2,2 \text{ cm}^3$ di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 130°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 2,5 h e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 3 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione rossa costituita da Na_nWO_3 ove $n = 0,9$ coating di Al_2O_3 .

Si filtra la sospensione e si essicca il materiale per ottenere il pigmento blu di Na_nWO_3 ove $n = 0,9$ incluso in Al_2O_3 che si può formalizzare come $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_n\text{WO}_3$ ove $n = 0,9$.

Per le sintesi 4b e 4c si opera analogamente a quanto descritto nei punti b e c delle sintesi precedenti.

Le sospensioni dei pigmenti ad inclusione ottenute secondo gli esempi sopra riportati vengono poi sottoposte a lavaggio o dializzazione, centrifugazione o filtrazione ed essiccamento come detto precedentemente.

Le sospensioni secondo l'esempio 1 possono venire applicate su un supporto di gres porcellanato crudo oppure cotto in modo tale da riempire le porosità

FI 2002A000039

con l'ossido e migliorarne le proprietà meccaniche di superficie (es. resistenza all'abrasione) e di assorbimento di H_2O .

Alternativamente le sospensioni dell'esempio 1 possono essere applicate su supporti di materiali non ceramici (plastiche, metalli) in modo che trattamenti termici a bassa temperatura permettano la formazione di layer di ZrO_2 .

I pigmenti ottenuti dagli esempi 2,3 4 possono essere utilizzati per applicazioni ceramiche ad alta temperatura ($> 1200^\circ C$) , rispetto a quelle utilizzabili con il pigmento $Cd(S,Se)$, inferiori a $1000^\circ C$ poiché il coating conferisce una maggiore refrattarietà al pigmento che, durante le cotture in atmosfera ossidante nelle applicazioni ceramiche, si decompone facilmente.

Tutte le sospensioni descritte possono essere anche utilizzare per nobilitare degli smalti con buone caratteristiche estetiche ma con scarsa resistenza all'attacco acido o alcalino o con scarsa resistenza all'usura.

Le sospensioni possono essere impiegate per l'applicazione insieme ai comuni agenti noti allo stato dell'arte come lubrificanti inspessenti ecc.

Le sospensioni possono essere utilizzate in applicazioni tessili sia ad esempio mediante la tecnica della impregnazione delle fibre che della spalmatura con adeguato mezzo addensante a seconda delle specifiche caratteristiche chimico-fisiche del materiale.

RIVENDICAZIONI

1. Pigmenti inclusi costituiti da un cromoforo labile incluso in un guscio di materiale refrattario e trasparente costituito da nanoparticelle aggregate aderenti alla superficie del cromoforo labile.
2. Pigmenti secondo la rivendicazione 1 in cui il cromoforo labile è a sua volta in forma di particella nanometrica.
3. Pigmenti secondo la rivendicazione 1 in cui il cromoforo labile è in forma di cristallo.
4. Pigmenti secondo le rivendicazioni 1 - 3 in cui il cromoforo labile è scelto nel gruppo costituito da: solfoseleniuro di cadmio, l'ematite (Fe_2O_3), i bronzi al wolframio $\text{M}^{\text{I}}_n\text{WO}_3$ dove M^{I} è un metallo alcalino e $0,1 < n < 0,95$, oppure i blu di molibdeno $\text{MoO}_x(\text{OH})_y$ (ove $x = 2$ e $y = 1$ o $x = 2,5$ e $y = 0,5$)
5. Pigmenti secondo le rivendicazioni 1 - 4 in cui il guscio di materiale refrattario e trasparente è costituito da nanoparticelle di ossidi scelti nel gruppo costituito da: ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZrSiO_4 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 .
6. Pigmenti inclusi secondo le rivendicazioni 1 - 5 scelti nel gruppo costituito da:

$\text{ZrSiO}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$,

$\text{ZrSiO}_4:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,

$\text{ZrO}_2:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,

$\text{SiO}_2:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$,

$\text{SnO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$,

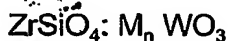
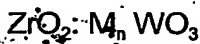
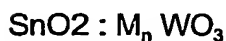
$\text{SnO}_2:\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$,



FI 2002A000039



(ove $x = 2$ e $y = 1$ o $x = 2,5$ e $y = 0,5$)



(ove $0,1 < n < 0,95$ ed M è scelto nel gruppo costituito da Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, In, Sn, La).

7. Processo per la preparazione delle particelle nanometriche secondo le rivendicazioni 1 – 6 in cui

- si aggiungono ad un volume noto di alcool i sali dei metalli desiderati;
- si scalda la soluzione sotto agitazione fino a completa solubilizzazione dei sali;
- si aggiunge acqua nella quantità voluta per facilitare l'idrolisi dei sali e si scalda fino ad una temperatura superiore a 150°C
- si lascia raffreddare la sospensione ed eventualmente si centrifuga, si raccoglie il precipitato che viene lavato ed essiccato.

8. Processo per la preparazione dei pigmenti secondo le rivendicazioni 1 – 6 in cui si preparano prima le particelle nanometriche di cromoforo labile e quindi vi si fanno sovrapporre le particelle nanometriche di materiale refrattario